

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-220464

(43)Date of publication of application : 14.08.2001

(51)Int.Cl.

C08K 5/527

A61L 2/16

C08J 5/00

C08K 3/22

C08K 5/36

C08K 5/378

C08L 23/00

C08L101/00

(21)Application number : 2000-029896

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 08.02.2000

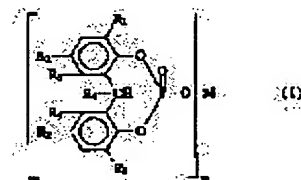
(72)Inventor : SHIBAZAKI JUNJI
KIMURA RIYOUJI

(54) ANTIMICROBIAL AGENT COMPOSITION FOR HIGH MOLECULAR MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antimicrobial composition having excellent antimicrobial properties together with high heat resistance, stability against water or oil, safety for human bodies, or the like, an antimicrobial high molecular material composition containing the antimicrobial composition and an antimicrobial molded product produced by molding the antimicrobial high molecular material composition.

SOLUTION: This antimicrobial composition for high molecular materials consists of (a) a cyclic organic phosphoric acid ester compound expressed by general formula (I) (wherein R₁, R₂ and R₃ are each independently H or a 1-18C straight or branched chain alkyl; R₄ expresses H or methyl; (n) is 1 or 2; M represents H or an alkali metal when (n) is 1 and M represents an alkaline earth metal or zinc when (n) is 2, (b) an oxide or hydroxide of an alkaline earth metal or zinc and (c) a pyrithione compound expressed by general formula (II).



[式中、R₁, R₂, R₃及びR₄: 塩素が亜鉛に水素置換した金属原子数1〜10の範囲のものもしくは部分のアルキル基をなし、R₅: 芳香族原子もしくはメチル基をなし、nは1又は2を表し、nが1の場合、Xは酸素原子またはアルキリ含有基となり得る。nが2の場合、Xはアルキリ上置金属又は亜鉛であり得る]



(式(1)は、 Al はアルカリ金属、アルカリ土類金属、 Al 原子と結合する炭素原子はアルシニル炭素原子を示し、 R は H 、 H 以外の任意の原子を示す)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-220464

(P2001-220464A)

(43) 公開日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 K 5/527		C 0 8 K 5/527	4 C 0 5 8
A 6 1 L 2/16		A 6 1 L 2/16	Z 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E S	C 0 8 J 5/00	C E S 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	
5/36		5/36	

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-29896(P2000-29896)

(22) 出願日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 柴崎 淳二

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(72) 発明者 木村 凌治

埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修

最終頁に続く

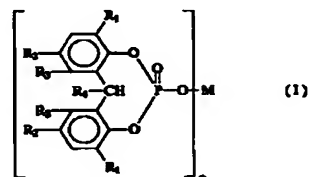
(54) 【発明の名称】 高分子材料用抗菌剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 優れた抗菌性を有し、しかも高い耐熱性、水分あるいは油分に対する安定性、人体に対する安全性等を有する抗菌剤組成物、該抗菌剤組成物を含有してなる抗菌性高分子材料組成物、並びに該高分子材料組成物を成形してなる抗菌性成形物を提供する。

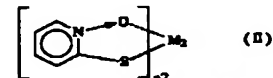
【解決手段】 (a) 下記一般式 (I) で表される環状有機リン酸エステル化合物、(b) アルカリ土類金属又は亜鉛の酸化物もしくは水酸化物及び (c) 下記一般式 (II) で表されるピリチオン化合物からなる高分子材料用抗菌剤組成物。

【化1】



(式中、R₁、R₂及びR₃は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～18の直鎖のもしくは分岐のアルキル基を表し、R₄は水素原子又はメチル基を表し、nは1又は2を表し、nが1のとき、Mは水素原子又はアルカリ金属原子を表し、nが2のとき、Mはアルカリ土類金属又は亜鉛原子を表す)

【化2】

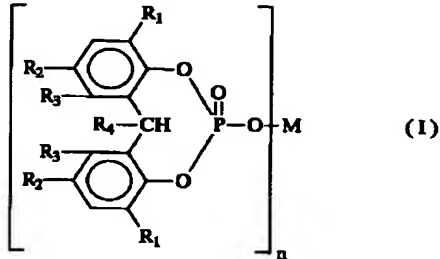


(式中、M₁はアルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛原子、銅原子又はアルミニウム原子を表し、n₂はM₁の価数と同じ数を表す)

【特許請求の範囲】

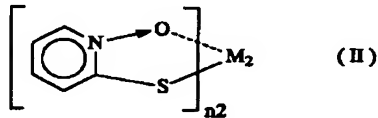
【請求項 1】 (a) 下記一般式 (I) で表される環状有機リン酸エステル化合物、(b) アルカリ土類金属又は亜鉛の酸化物もしくは水酸化物及び (c) 下記一般式 (II) で表されるビリチオン化合物からなる高分子材料用抗菌剤組成物。

【化 1】



(式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は各々独立に水素原子又は炭素原子数 1~18 の直鎖のもしくは分岐のアルキル基を表し、 R_4 は水素原子又はメチル基を表し、 n は 1 又は 2 を表し、 n が 1 のとき、 M は水素原子又はアルカリ金属原子を表し、 n が 2 のとき、 M はアルカリ土類金属又は亜鉛原子を表す)

【化 2】



(式中、 M_2 はアルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛原子、銅原子又はアルミニウム原子を表し、 n_2 は M_2 の価数と同じ数を表す)

【請求項 2】 上記成分 (a) 100 重量部に対して、上記成分 (b) が 30~300 重量部、上記成分 (c) が上記成分 (a) と上記成分 (b) の合計量 100 重量部に対して 0.1~20 重量部である請求項 1 記載の高分子材料用抗菌剤組成物。

【請求項 3】 上記一般式 (I) において、 M がアルカリ金属原子又は亜鉛原子である請求項 1 又は 2 記載の高分子材料用抗菌剤組成物。

【請求項 4】 上記 (b) 成分が酸化亜鉛である請求項 1 又は 2 記載の高分子材料用抗菌剤組成物。

【請求項 5】 上記一般式 (II) において、 M_2 が亜鉛である請求項 1 又は 2 記載の高分子材料用抗菌剤組成物。

【請求項 6】 請求項 1~5 のいずれかに記載の抗菌剤組成物を含有してなる抗菌性高分子材料組成物。

【請求項 7】 上記高分子材料がポリオレフィンである請求項 6 記載の抗菌性高分子材料組成物。

【請求項 8】 請求項 6 又は 7 記載の高分子材料組成物を成形して得られる抗菌性成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の酸性有機リン酸エステル又はその金属塩、特定の金属の酸化物もしくは水酸化物及び金属ビリチオンからなる、抗菌性を有する抗菌剤組成物、該抗菌剤組成物を含有してなる抗菌性高分子材料組成物、並びに該高分子材料組成物を成形して得られる抗菌性成形物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】台所、浴室、洗面台等の多湿な場所では、容易に細菌や黴が繁殖して不衛生となり易い。特に、近年は住宅の気密性が高く、冷暖房が普及しているため、細菌や黴にとっても好適な増殖環境となっており、年間を通して微生物の発育が可能となっている。このため、通常多湿な場所ばかりでなく、居室においても微生物が繁殖し、壁紙、襖紙等を汚染するばかりでなく、アトピー性皮膚疾患やその他のアレルギー症状を引き起こす等の衛生面においても大きな問題となっている。

【0003】特に、近年は若年者を中心にして衛生面に関する要求が強まっており、筆記具等の事務用品、電話機、トイレ用品、食品容器あるいは調理器具等の台所用品、浴用用品、歯ブラシ等の家庭用品、ホース、ジョウロ等の園芸用品においても抗菌性を有するものが好まれている。

【0004】また、病院等の医療設備においては危険な病原菌等の繁殖を防止し、免疫力の低下した病人にも安全な衛生的環境を得るうえで、壁材、床材、天井材、階段手すり等の材料として抗菌性を有する材料に対する要求はより高度のものとなっている。

【0005】これらの製品に抗菌性を付与するために、原材料として用いられる高分子材料（プラスチック）に各種の抗菌剤を添加したり、抗菌剤を含有する合成樹脂塗料を塗布することが行われている。

【0006】銀等の特定の金属に抗菌作用があることが古くから知られており、これら金属の抗菌作用が金属表面から溶け出す微量のイオンに由来することも知られている。これら金属を用いた抗菌剤としては、ゼオライト、シリカゲル、ヒドロキシアパタイト等の各種の無機化合物を上記金属で変成した無機系抗菌剤又は各種の有機酸の上記金属塩が知られている。

【0007】しかし、これら金属系抗菌剤による抗菌作用はいまだ満足のいくものではないばかりでなく、銀を用いたものは光による変色が著しい欠点もあるため、その用途は限定されたものでしかなかった。

【0008】また、特開平 7-196869 号公報等には、特定の高分子材料に酸化亜鉛を抗菌剤として配合することが提案されているが、酸化亜鉛の抗菌効果は小さく、多量に添加しなければ効果を奏さない欠点があった。

【0009】また、有機系の抗菌剤として、ビリチオン

及びその金属塩、フェノール、ハロゲンや硫黄を含有する有機化合物等が知られている。

【0010】しかし、これら有機化合物は抗菌性には優れるものの、人体に有害な化合物が多く、また、無機系抗菌剤に比べて耐熱性、安定性に乏しいために、高分子材料に添加して加熱加工を行う際に、あるいは使用時に水分あるいは油分と接触した場合に分解したり、製品から逃失して効力を失うばかりでなく、着色や臭気の原因となる高分子材料の物性低下等の好ましくない作用をも奏するため、用途が制限されていた。

【0011】このため、高分子材料の加熱加工に耐えられる高い耐熱性及び水分あるいは油分に対する安定性を有し、製品の価値を損なうような着色がなく、しかも、人体に対する安全性の大きい抗菌剤、及びこのような抗菌剤を添加することにより、優れた抗菌性を有する高分子材料組成物が強く要望されていた。

【0012】尚、特開昭58-1736号公報には、芳香族環状リン酸エステル金属塩が結晶性樹脂の造核剤として用いられることが記載されているが、これらの化合物が抗菌剤として有効であることは示唆されていない。

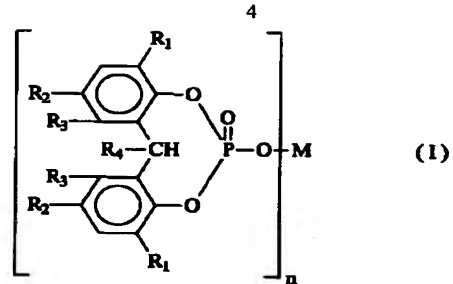
【0013】従って、本発明の目的は、優れた抗菌性を有し、しかも高い耐熱性、水分あるいは油分に対する安定性、人体に対する安全性等を有する抗菌剤組成物、該抗菌剤組成物を含有してなる抗菌性高分子材料組成物、並びに該高分子材料組成物を成形してなる抗菌性成形物を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、特定の酸性有機リン酸エステル又はその金属塩が優れた抗菌性を示し、しかも、高分子材料の加熱加工に耐えられる高い耐熱性及び水分あるいは油分に対する安定性を有し、製品の価値を損なうような着色がないばかりでなく、人体に対する安全性が大きいことを知見した。そして、本発明者等は、この知見に基づいて更に検討を重ねた結果、上記の特定の酸性有機リン酸エステル又はそのアルカリ金属塩、特定の金属の酸化物もしくは水酸化物及び特定のピリチオン化合物を高分子材料に併用添加することにより、これらが相乗的に作用して、上記目的を達成し得ることを知見した。

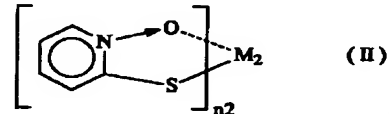
【0015】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、(a)下記一般式(I)で表される環状有機リン酸エステル化合物、(b)アルカリ土類金属又は亜鉛の酸化物もしくは水酸化物及び(c)下記一般式(II)で表されるピリチオン化合物からなる高分子材料用抗菌剤組成物を提供するものである。

【化3】



10 (式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々独立に水素原子又は炭素原子数1~18の直鎖のもしくは分岐のアルキル基を表し、 R_4 は水素原子又はメチル基を表し、 n は1又は2を表し、 n が1のとき、 M は水素原子又はアルカリ金属原子を表し、 n が2のとき、 M はアルカリ土類金属又は亜鉛原子を表す)

【化4】



(式中、 M_2 はアルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛原子、銅原子又はアルミニウム原子を表し、 n_2 は M_2 の価数と同じ数を表す)

【0016】また、本発明は、上記抗菌剤組成物を含有してなる抗菌性高分子材料組成物を提供するものである。

【0017】さらに、本発明は、上記高分子材料組成物を成形して得られる抗菌性成形物を提供するものである。

30 【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の高分子材料用抗菌剤組成物、抗菌性高分子材料組成物及び抗菌性成形物について詳述する。

【0019】本発明の高分子材料用抗菌剤組成物は、

(a)上記一般式(I)で表される環状有機リン酸エステル化合物、(b)アルカリ土類金属又は亜鉛の酸化物もしくは水酸化物及び(c)一般式(II)で表されるピリチオン金属塩からなるもので、後述する高分子材料組成物に優れた抗菌性を発現させる抗菌剤として用いられるものである。

40

【0020】上記一般式(I)において、 R_1 、 R_2 及び R_3 で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、アミル、第三アミル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、第三オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、イソトリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル等が挙げられる。

50 【0021】また、 M で表されるアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられ、ア

ルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等が挙げられ、特にMがアルカリ金属原子又は亜鉛原子であるものが効果が大きく好ましい。

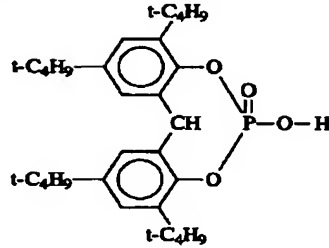
【0022】従って、上記一般式(Ⅰ)で表される環状*

* 有機リン酸エステル化合物の具体例としては、下記化合物No. 1～No. 8等が挙げられる。

【0023】

【化5】

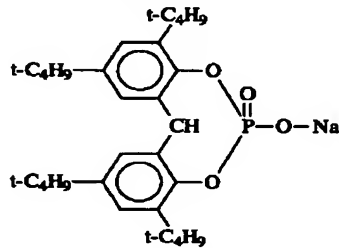
化合物No. 1



【0024】

※ ※ 【化6】

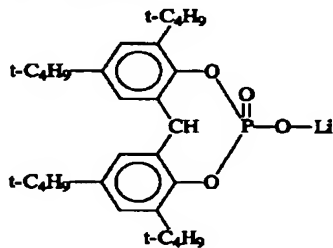
化合物No. 2



【0025】

★ ★ 【化7】

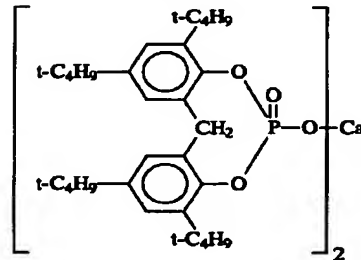
化合物No. 3



【0026】

☆ ☆ 【化8】

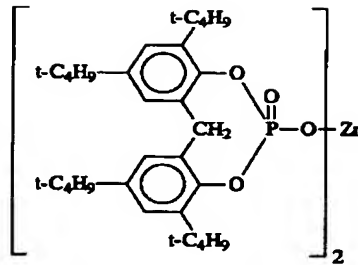
化合物No. 4



【0027】

【化9】

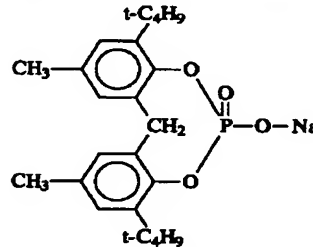
化合物No. 5



【0028】

10【化10】

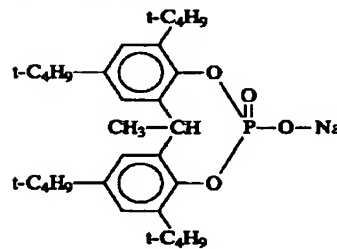
化合物No. 6



【0029】

※ ※【化11】

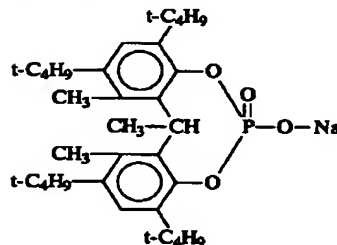
化合物No. 7



【0030】

★ ★【化12】

化合物No. 8



【0031】また、上記(a)一般式(I)で示される環状有機リン酸エステル化合物は、安定性に優れ、また各種の基体への分散性が良好なので、粉末をそのまま高分子材料に配合することができるが、必要に応じて、各種の担体に担持させたり、溶剤又は液状添加剤に分散させて用いることもできる。

【0032】本発明に用いられる(b)アルカリ土類金属又は亜鉛の酸化物もしくは水酸化物としては、例えば、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム又は亜鉛の酸化物もしくは水酸化物が挙げられ、特に、水酸化カルシウム及び酸化亜鉛が効果が大きく好ましい。

【0033】また、上記(b)アルカリ土類金属又は亜鉛の酸化物もしくは水酸化物は、粉末状のものをを用いる

ことが高分子材料への分散性から好ましく、その粒径は特に制限を受けないが、平均粒径が0.1~100μmのものをを用いることが高分子材料の物性を低下させないので好ましい。また、粉末状で用いる場合には、粉末をそのまま高分子材料に配合することができるが、必要に応じて、溶剤又は液状添加剤に分散させたり、ペースト状として用いることもできる。

【0034】本発明に用いられる(c)ビリチオン金属塩における金属種としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、銅、アルミニウム等が挙げられ、亜鉛が抗菌性に特に優れるので好ましい。

【0035】本発明における上記成分(a)、(b)及び(c)の配合比は成分(a)100重量部に対して成分(b)を30~300重量部、成分(c)を成分

(a)と成分(b)の合計量100重量部に対して0.1~20重量部用いることが好ましい。この範囲以外では十分な抗菌性を広い抗菌スペクトルにおいて実現するには高分子材料に抗菌剤を多量に配合することが必要で、樹脂物性の低下、着色による商品性の喪失、衛生性の低下を引き起こし実用的でなくなる。

【0036】本発明の抗菌性高分子材料組成物は、上記抗菌剤組成物を含有してなるものである。

【0037】ここに用いられる高分子材料は、本発明の組成物の主成分であり、上記(a)、(b)及び(c)成分により抗菌性を付与されるものである。該高分子材料としては、例えば、高密度、低密度又は直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-3-メチルペンテン等の α -オレフィン重合体又はエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン及びこれらの共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、塩化ゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-シクロヘキシルマレイミド共重合体、塩化ビニル-シクロヘキシルマレイミド共重合体等の含ハロゲン樹脂、石油樹脂、クマロン樹脂、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、スチレン及び/又は α -メチルスチレンと他の単量体(例えば、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、メタクリル酸メチル、ブタジエン、アクリロニトリル等)との共重合体(例えば、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、耐熱ABS樹脂等)、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリエチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレート等の直鎖ポリエステル、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルフィド、ポリカプロラクタム及びポリヘキサメチレンアジバミド等のポリアミド、ポリカーボネート、分岐ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリウレタン、繊維素系樹脂等の熱可塑性合成樹脂及びこれらのブレンド物あるいはフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂を挙げることができる。更に、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム等のエラストマーであっても良い。上記高分子材料の中でも、ポリオレフィン又はポリ塩化ビニルを用いた場合に、抗菌性に一層優れた製品が得られるので好ましい。

【0038】上記(a)環状有機リン酸エステル化合物の添加量は、添加される高分子材料100重量部に対して0.005~10重量部であり、好ましくは0.01

~5重量部である。該添加量が0.005重量部未満では十分な抗菌効果は得られず、10重量部を超えても効果はあまり向上せず経済的に不利になる。

【0039】上記(b)アルカリ土類金属又は亜鉛の酸化物もしくは水酸化物の添加量は、添加される高分子材料100重量部に対して0.005~10重量部であり、好ましくは0.01~5重量部である。該添加量が0.005重量部未満では十分な抗菌効果は得られず、10重量部を超えても効果はあまり向上せず、かえって高分子材料の特性に悪影響を及ぼしてしまう。

【0040】上記(c)ビリチオン金属塩は高分子材料100重量部に対して0.001~0.1重量部用いることが好ましく、0.005~0.05重量部がより好ましい。0.001重量部未満では十分な抗菌性が得られず、0.1重量部より多く用いると樹脂が着色するので好ましくない。

【0041】また、本発明の抗菌性高分子材料組成物には、上記一般式(I)で表される環状有機リン酸エステル化合物、上記アルカリ土類金属又は亜鉛の酸化物もしくは水酸化物及び上記ビリチオン金属塩と共に、通常高分子材料に添加される添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲の添加量で配合することができる。

【0042】上記添加剤としては、例えば、フェノール系、リン系、硫黄系等の酸化防止剤、金属石ケン系安定剤、アルキルリン酸金属塩系安定剤、無機金属塩系安定剤、過塩素酸塩化合物、有機錫系安定剤、ポリオール化合物、 β -ジケトン化合物、エポキシ化合物、可塑剤、発泡剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、充填剤、着色剤、顔料、架橋剤、帯電防止剤、防曇剤、滑剤、加工助剤、難燃剤等が挙げられる。

【0043】上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、ステアaryl(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、チオジエチレンビス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコールビス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン-ビス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、4,4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2,2'-メチレンビス(6-第三ブチル-p-クレゾール)、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ第三ブチルフェノール)、1,1,3-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリリス(2,6-ジ第三

11

ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、
1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-
4-第三ブチルベンジル) イソシアヌレート、1,
3, 5-トリス(2, 6-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ
ベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、ペン
タエリスリトール-テトラ(3, 5-ジ第三ブチル-4
-ヒドロキシフェニル) プロピオネート等が挙げられ
る。

【0044】上記リン酸化防止剤としては、例えば、
トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ第三ブ
チルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニ
ル)ホスファイト、トリス(モノ、ジ混合ノニルフェニ
ル)ホスファイト、ジフェニルアシドホスファイト、ジ
フェニルデシルホスファイト、フェニルジデシルホスフ
ァイト、トリデシルホスファイト、2, 2'-メチレン
ビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)オクチルホスフ
ァイト、ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタ
エリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジクミ
ルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビ
ス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペン
タエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-
トリ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホ
スファイト、テトラ(C₁₂₋₁₅ 混合アルキル)ビスフェ
ノールA-ジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,
4'-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェ
ノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)-
1, 1, 3-トリス(2-第三ブチル-5-メチルフェ
ノール)トリホスファイト、2-ブチル-2-エチルブ
ロピレン-2, 4, 6-トリ第三ブチルフェニルホスフ
ァイト、9, 10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホ
スファフェナンスレン-10-オキサイド等が挙げられ
る。

【0045】上記硫黄系酸化防止剤としては、例えば、
チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリスチル、ジス
テアリルエステル等のジアルキルチオジプロピオネート
類及びペンタエリスリトールテトラ(β-ドデシルメル
カプトプロピオネート)等のβ-アルキルメルカプトブ
ロピオン酸のポリオールエステル類が挙げられる。

【0046】上記金属石ケン系安定剤としては、例え
ば、ナトリウム、カリウム、リチウム等のIa族金属、
カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム
等のIIa族金属又は亜鉛等のIIb族金属の脂肪族又は芳
香族カルボン酸の正塩、酸性塩、塩基性塩、過塩基性塩
が挙げられ、これらは通常IIa族金属石ケン/IIb族金
属石ケンの組み合わせとして使用される。

【0047】上記金属石ケン系安定剤を構成する脂肪族
又は芳香族カルボン酸としては、例えば、カブロン酸、
カプリル酸、ペラルゴン酸、2-エチルヘキシル酸、カ
プリン酸、ネオデカン酸、ウンデシレン酸、ラウリン
酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソ

12

ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、リシノ
ール酸、リノール酸、リノレイン酸、オレイン酸、アラ
キン酸、ベヘニン酸、ブラシジン酸及び獣脂脂肪酸、ヤ
シ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、綿実油脂肪酸等の天然油脂
から得られる脂肪酸混合物、安息香酸、トルイル酸、エ
チル安息香酸、p-第三ブチル安息香酸、キシリル酸等
が挙げられる。

【0048】上記アルキルリン酸金属塩系安定剤として
は、例えば、ナトリウム、カリウム等のIa族金属、カル
シウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等
のIIa族金属又は亜鉛等のIIb族金属のモノ及び/又は
ジオクチルリン酸、モノ及び/又はジラウリルリン酸、
モノ及び/又はジステアリルリン酸塩が挙げられる。

【0049】上記無機金属塩系安定剤としては、例え
ば、ナトリウム、カリウム等のIa族金属、カルシウ
ム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等のIIa
族金属又は亜鉛等のIIb族金属の酸化物又は水酸化物；
塩基性無機酸(炭酸、リン酸、亜リン酸、珪酸、ほう
酸、硫酸等)塩；ゼオライト結晶構造を有する上記金属
のアルミノシリケート類；下記式で表されるハイドロタ
ルサイト類似化合物等が挙げられる。

【0050】 $\text{Li}_{x1}\text{Mg}_{x2}\text{Zn}_{x3}\text{Al}_y(\text{OH})$
 $x1+2(x2+x3)+3y-2 \cdot (\text{CO}_3)_{1-x/2}(\text{ClO}_4)_x \cdot$
 $m\text{H}_2\text{O}$

(式中、x1、x2、x3、y及びzは各々下記式で表
される数を示し、mは0又は任意の正数を示す。 $0 \leq x$
 $1 \leq 10$ 、 $0 \leq x2 \leq 10$ 、 $0 \leq x3 \leq 10$ 、 $1 \leq y \leq$
 10 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 < x1+x2$)

【0051】上記過塩素酸塩化合物としては、例えば、
ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バ
リウム、ストロンチウム、亜鉛等の金属又はアンモニ
ア、有機アミン類等の過塩素酸塩及び無機多孔質物質に
過塩素酸を吸着させたものが挙げられる。

【0052】上記有機錫系安定剤としては、例えば、モ
ノ及び/又はジメチル錫、モノ及び/又はジブチル錫、
モノ及び/又はジオクチル錫等のモノ及び/又はジアル
キル錫のカルボキシレート類、メルカプタイド類、スル
フィド類等が挙げられる。

【0053】上記ポリオール化合物としては、例えば、
グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリ
トール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリ
トール、ソルビトール、マニトール、トリス(2-ヒド
ロキシエチル)イソシアヌレート等及びこれらの脂肪族
もしくは芳香族一価又は多価カルボン酸の部分エステル
化合物が挙げられる。

【0054】上記β-ジケトン化合物としては、例え
ば、ベンゾイルアセトン、ベンゾイルビバロイルメタ
ン、ベンゾイルバルミトイルメタン、ベンゾイルステア
ロイルメタン、ジベンゾイルメタン、ジ第三ブチルジベ
ンゾイルメタン、ベンゾイルシクロヘキサノン等及びこ

50

これらの亜鉛、カルシウム、マグネシウム等の金属錯塩が挙げられる。

【0055】上記エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル、ノボラックポリグリシジルエーテル等の多価フェノールのポリグリシジルエーテル；ビニルシクロヘキセンジオキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキシル-3, 4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート等の脂環式エポキシ化合物；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ化天然油；エポキシ化不飽和カルボン酸のアルキルエステル等が挙げられる。

【0056】上記可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジデシルフタレート、トリオクチルトリメリテート、テトラオクチルピロメリテート、テトラオクチルビフェニルテトラカルボキシレート、ジオクチルアジベート、ジイソノニルアジベート、ジオクチルセバケート、ジオクチルアゼレート、トリオクチルシトレート等の脂肪族もしくは芳香族多価カルボン酸のアルキルエステル；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート等のリン酸エステル；脂肪族もしくは芳香族多価カルボン酸とグリコール類を縮合して得られ、必要に応じて末端を一価アルコール及び／又は一価カルボン酸で封鎖したポリエステル；塩素化パラフィン等が挙げられる。

【0057】上記発泡剤としては、例えば、アゾジカルボン酸アミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾジアミノベンゼン、ジエチルアゾジカルボキシレート等のアゾ系発泡剤；ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ系発泡剤；ベンゼンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルアジド、ビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）エーテル等のヒドラジド系発泡剤；トルエンスルホニルセミカルバジド等のセミカルバジド系発泡剤；トリヒドラジノトリアジン等のトリアジン系発泡剤が挙げられる。

【0058】上記紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾールのオクチルアルコール又はポリエチレングリコールエステル等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾ

フェノン)等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシロキシ)-4, 6-ジフェニルトリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシ)-4, 6-ジキシリルトリアジン等のトリアジン系紫外線吸収剤が挙げられる。

【0059】上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル)ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル)・ジトリデシルブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)・ジトリデシルブタンテトラカルボキシレート、ブタンテトラカルボン酸と3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカンと2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノール又は1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジノールとの重縮合物、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノールとコハク酸ジエチルの重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニルアミノ)ヘキサノールとジブチロモエタンとの重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニルアミノ)ヘキサノールと2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノトリアジンとの重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニルアミノ)ヘキサノールと2, 4-ジクロロ-6-ホルホルノトリアジンとの重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル〕-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル〕-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン等が挙げられる。

【0060】また、本発明の高分子材料組成物には、公知の無機系及び／又は有機系の抗菌剤、防霉剤を併用することによってその効果を増強し及び／又は抗菌スペクトルをより広範なものとすることもできる。

【0061】上記の無機系の抗菌剤、防霉剤としては、例えば、銀、銅等の抗菌性及び／又は防霉性を付与し得る金属、又はその酸化物、水酸化物、リン酸塩、チオスルファート塩、ケイ酸塩ならびにこれらを担持させた無機化合物が挙げられ、より具体的には銀又は銅ゼオライト類、銀リン酸ジルコニウム、銀ハイドロキシアパタイ

ト、銀リン酸塩ガラス、銀リン酸塩セラミックス、銀リン酸カルシウム等として市販されているものが挙げられる。

【0062】また、上記の有機系の抗菌剤としては、有機窒素硫黄系抗菌剤、有機ブロム系抗菌剤、有機窒素系抗菌剤、その他の抗菌剤等が挙げられ、具体的には、上記有機窒素硫黄系抗菌剤としてはメチレンビスチオシアネート等のアルキレンビスチオシアネート化合物、5-クロル-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4,5-ジクロル-2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、N-ブチル-1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン等のイソチアゾリン化合物、クロラミンT、N、N-ジメチル-N'-（フルオロジクロルメチルチオ）-N'-フェニルスルファミド等のスルホンアミド化合物、2-（4-チオシアノメチルチオ）ベンゾチアゾール2-メルカプトベンゾチアゾール等のチアゾール化合物、2-（4-チアゾリル）ベンツイミダゾール、3,5-ジメチル-1,3,5-2H-テトラヒドロチアジン-2-チオン、N-（フルオロジクロルメチルチオ）フタルイミド、ジチオ-2,2'-ビス（ベンズメチルアミド）等が挙げられる。また、上記有機ブロム系抗菌剤としては、2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール、1,1-ジブロモ-1-ニトロ-2-プロパノール、2,2-ジブロモ-2-ニトロエタノール、2-ブロモ-2-ニトロ-1,3-ジアセトキシプロパン、β-ブロモ-β-ニトロスチレン5-ブロモ-5-ニトロ-1,3-ジオキサン等の有機ブロモニトロ化合物、2,2-ジブロモ-3-シアノプロピオンアミド等の有機ブロモシアノ化合物、1,2-ビス（プロモアセトキシ）エタン、1,4-ビス（プロモアセトキシ）-2-ブテン、プロモアセトアミド等のプロモ酢酸化合物、ビストリプロモメチルスルホン等の有機ブロモスルホン化合物等が挙げられる。また上記有機窒素系抗菌剤としては、ヘキサヒドロ-1,3,5-トリエチル-s-トリアジン、ヘキサヒドロ-1,3,5-トリリス（2-ヒドロキシエチル）-s-トリアジン等のs-トリアジン化合物、N,4-ジヒドロキシ-α-オキソベンゼンエタンイミドイルクロライド、α-クロロ-オ-アセトキシベンズアルドキシム等のハロゲン化オキシム化合物、トリクロロイソシアヌレート、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム等の塩素化イソシアヌル酸化合物、塩化ベンザルコニウム、塩化デカリニウム等の第4級アンモニウム化合物、2-メチルカルボニルアミノベンツイミダゾール等のカルバミン酸化合物、1-〔2-（2,4-ジクロロフェニル）〕-2'-〔（2,4-ジクロロフェニル）メトキシ〕エチル-3-（2-フェニルエチル）-1H-イミダゾリウムクロライド等のイミダゾール化合物、2-クロルアセトアミド等のアミド化合物、N-（2-ヒドロキシプロピル）アミノメタ

ノール、2-（ヒドロキシメチルアミノ）エタノール等のアミノアルコール化合物、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル等のニトリル化合物が挙げられる。

【0063】本発明の抗菌性高分子材料組成物は、通常公知の方法により調製された後、押し出し加工、カレンダー加工、射出成形加工、プレス成形加工等の周知の任意の加工方法により成形して、フィルム、シート、その他の抗菌性成形物とされる。この抗菌性成形物は、例えば、床材、天井材、階段手すり等の建材；靴、靴のインソール、サンダル等の履物；電話機、ファックス、パソコン、テレビ、冷蔵庫等の家電製品；電車の吊り輪等の乗物用品；食品容器あるいはまな板、ザル、水切り等の台所用品；浴槽、桶、腰掛け、石ケン台、シャワーカーテン等の浴室用品；家具；文房具；医療用品；合成皮革等の任意の用途に用いることができる。

【0064】また、本発明の抗菌性高分子材料組成物は、溶媒に溶解した溶液型塗料、水に分散させた水系塗料あるいは粉体塗料として、金属、木材、コンクリート、プラスチック、セラミックス等の任意の基体に塗装する抗菌性塗料としても用いることができる。

【0065】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例によって制限を受けるものではない。尚、以下で用いる化合物No. 1～No. 8は、上記環状リン酸エステル化合物として例示した化合物である。

【0066】〔実施例1〕下記配合物を170℃でロール混練してシートを作成し、このシートを180℃で5分間プレスして厚さ0.5mmの軟質PVCシートを作成し、この軟質PVCシートから10mm×10mmの試験片を作成した。この試験片を用いて、細菌類（下記〔表1〕中の菌1～4）及び真菌類（下記〔表1〕中の菌5～8）についてそれぞれ下記の方法によって抗菌性を評価した。それらの結果を下記〔表1〕に示す。

【0067】細菌類：試験片上に菌培養液を塗布し、ポリエチレン製のラップフィルムを密着させ、35℃で2日間培養後の菌数を測定し、下記の基準で評価した。

◎：試験前の菌数の0.1%未満しか生存していないもの。

○：試験前の菌数の0.1%以上1%未満が生存しているもの。

△：試験前の菌数の1%以上10%未満が生存しているもの。

×：試験前の菌数の10%以上が生存しているもの。

●：試験前の菌数の0.1%未満しか生存していないものの得られる成型品の着色が強いもの。

【0068】真菌類：試験片をシャーレ中央に置き、試験片が薄く覆われるように普通寒天培地を流し込み、寒天培地の上に菌の培養液を塗布した後35℃で1週間培

養し、菌の発育状況を観察し、その結果を次の基準で評価した。

◎：試験片の上部に菌の発育のないもの。

○：試験片上に発育した菌が表面積の30%未満であるもの。

△：試験片上に発育した菌が表面積の30%以上70%未満であるもの。

×：試験片上に発育した菌が表面積の70%以上であるもの。

●：試験前の菌数の0.1%未満しか生存していないものの得られる成型品の着色が強いもの。

【0069】

*〔配合〕

ポリ塩化ビニル

ジ-2-エチルヘキシルフタレート

エポキシ化大豆油

トリス(ノニルフェニル)ホスファイト

ステアリン酸亜鉛

ステアリン酸カルシウム

酸化亜鉛(以下、ZnO)

ビリチオン亜鉛(以下、ZnPT)

試験化合物(下記〔表1〕参照)

【0070】

*〔表1〕

試験化合物	菌1	菌2	菌3	菌4	菌5	菌6	菌7	菌8
比較例								
1-1	なし(ZnO、ZnPTなし)	×	×	×	×	×	×	×
1-2	なし(ZnOなし)	△	△	△	△	△	△	△
1-3	なし(ZnPTなし)	△	△	△	△	△	△	△
1-4	なし	○	○	○	○	○	○	○
実施例								
1-1	化合物 No.1	○	○	○	○	○	○	○
1-2	化合物 No.2	○	○	○	○	○	○	○
1-3	化合物 No.3	○	○	○	○	○	○	○
1-4	化合物 No.4	○	○	○	○	○	○	○
1-5	化合物 No.5	○	○	○	○	○	○	○
1-6	化合物 No.6	○	○	○	○	○	○	○
1-7	化合物 No.7	○	○	○	○	○	○	○
1-8	化合物 No.8	○	○	○	○	○	○	○

菌1：黄色ブドウ球菌

菌2：MRSA

菌3：枯草菌

菌4：乳酸桿菌

菌5：大腸菌

菌6：白黴菌

菌7：ビール酵母

菌8：クロカワ黴

【0071】〔実施例2〕下記配合物を170℃でロール混練してシートを作成し、このシートを180℃で5分間プレスして厚さ0.5mmの半硬質PVCシートを作成し、この半硬質シートから10mm×10mmの試験片を作成した。この試験片を用いて実施例1と同様の試験を行った。それらの結果を下記〔表2〕に示す。

【0072】

〔配合〕

ポリ塩化ビニル

ジ-2-エチルヘキシルフタレート

重量部

100

20

エポキシ化大豆油

炭酸カルシウム

ステアリン酸亜鉛

ステアリン酸バリウム

水酸化カルシウム

ビリチオン亜鉛

試験化合物(下記〔表2〕参照)

【0073】

〔表2〕

重量部

100

40

2

0.5

0.5

1.0

0.3

0.01

0.3

2

10

0.5

1.0

1.0

0.01

0.5

	試験化合物	箇1	箇2	箇3	箇4	箇5	箇6	箇7	箇8
比較例 2-1	なし (Ca(OH) ₂ , ZnPT なし)	×	×	×	×	×	×	×	×
2-2	なし (CaO なし)	△	△	△	△	△	△	△	△
2-3	なし (ZnPT なし)	△	△	△	△	△	△	△	△
2-4	なし	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2-1	化合物 No.1	○	○	○	○	○	○	○	○
2-2	化合物 No.2	○	○	○	○	○	○	○	○
2-3	化合物 No.3	○	○	○	○	○	○	○	○
2-4	化合物 No.4	○	○	○	○	○	○	○	○

【0074】〔実施例3〕下記配合物を240～300℃で2軸押出機で熔融混練してペレットを作成し、このペレットを300℃で射出成形して厚さ3.2mmの試片* 試験片を作成した。この試験片を用いて実施例1と同様の試験を行った。それらの結果を下記〔表3〕に示す。

〔配合〕

重量部

耐衝撃性ポリスチレン	60
ポリフェニレンオキサイド	40
フェノール系酸化防止剤（アデカスタブAO-60）	0.5
ホスファイト系酸化防止剤（アデカスタブ2112）	0.5
酸化亜鉛	1.0
試験化合物（下記〔表3〕参照）	1.0
ビリチオン亜鉛	0.01

【0076】

※ ※〔表3〕

	試験化合物	箇1	箇2	箇3	箇4	箇5	箇6	箇7	箇8
比較例 3-1	なし (ZnO, ZnPT なし)	×	×	×	×	×	×	×	×
3-2	なし (ZnO なし)	△	△	△	△	△	△	△	△
3-3	なし (ZnPT なし)	△	△	△	△	△	△	△	△
3-4	なし	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3-1	化合物 No.1	○	○	○	○	○	○	○	○
3-2	化合物 No.2	○	○	○	○	○	○	○	○
3-3	化合物 No.3	○	○	○	○	○	○	○	○
3-4	化合物 No.4	○	○	○	○	○	○	○	○

【0077】〔実施例4〕下記配合物を220℃で2軸40★た。この試験片を用いて実施例1と同様の試験を行った。それらの結果を下記〔表4〕に示す。

を240℃で射出成形して厚さ2mmの試験片を作成し★

【0078】

〔配合〕

重量部

スチレン／アクリロニトリル／メチルメタクリレート共重合体 （重量比60／30／10）	70
ブタジエン／スチレン／アクリロニトリル／ メチルメタクリレート共重合体 （重量比50／30／15／5）	30
フェノール系酸化防止剤（アデカスタブAO-30）	0.5
酸化亜鉛	1.0

【0079】

* * 【表 4】

	試験化合物	歯 1	歯 2	歯 3	歯 4	歯 5	歯 6	歯 7	歯 8
比較例 4-1	なし (ZnO、ZnPT なし)	×	×	×	×	×	×	×	×
4-2	なし (ZnO)	△	△	△	△	△	△	△	△
4-3	なし (ZnPT)	●	●	●	●	●	●	●	●
4-4	なし (ZnPT 0.3 重量)	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4-1	化合物 No.1	○	○	○	○	○	○	○	○
4-2	化合物 No.2	○	○	○	○	○	○	○	○
4-3	化合物 No.3	○	○	○	○	○	○	○	○
4-4	化合物 No.4	○	○	○	○	○	○	○	○
4-5	化合物 No.5	○	○	○	○	○	○	○	○
4-6	化合物 No.6	○	○	○	○	○	○	○	○
4-7	化合物 No.7	○	○	○	○	○	○	○	○
4-8	化合物 No.8	○	○	○	○	○	○	○	○

【0080】〔実施例 5〕下記配合物を 220℃で 2 軸押出機で熔融混練してペレットを作成し、このペレットを 220℃で射出成形して厚さ 1mm の試験片を作成し※

た。この試験片を用いて実施例 1 と同様の試験を行った。それらの結果を下記〔表 5〕に示す。

【0081】

〔配合〕

重量部

ポリプロピレン

100

フェノール系酸化防止剤（アデカスタブ AO-60）

0.1

ホスファイト系酸化防止剤（アデカスタブ 2112）

0.1

酸化亜鉛

0.3

ビリチオン亜鉛

0.01

試験化合物（下記〔表 5〕参照）

0.3

【0082】

★ ★ 【表 5】

	試験化合物	歯 1	歯 2	歯 3	歯 4	歯 5	歯 6	歯 7	歯 8
比較例 5-1	なし (ZnO、ZnPT なし)	×	×	×	×	×	×	×	×
5-2	なし (ZnPT)	△	△	△	△	△		△	△
5-3	なし	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5-1	化合物 No.1	○	○	○	○	○	○	○	○
5-2	化合物 No.2	○	○	○	○	○	○	○	○
5-3	化合物 No.3	○	○	○	○	○	○	○	○
5-4	化合物 No.4	○	○	○	○	○	○	○	○

【0083】〔実施例 6〕下記配合物から実施例 5 と同様に厚さ 1mm の試験片を作成し、この試験片を用いて実施例 1 と同様の試験を行った。それらの結果を下☆

☆記〔表 6〕に示す。

【0084】

〔配合〕

重量部

ポリプロピレン

100

フェノール系酸化防止剤（アデカスタブ AO-60）

0.1

ホスファイト系酸化防止剤（アデカスタブ2112）	0.1
酸化亜鉛	0.5
ピリチオン亜鉛	0.02
試験化合物（下記〔表6〕参照）	0.5

【0085】

* * 〔表6〕

試験化合物	菌1	菌2	菌3	菌4	菌5	菌6	菌7	菌8
比較例 6-1	なし（ZnO、 ZnPTなし）	×	×	×	×	×	×	×
6-2	なし（ZnO なし）	△	△	△	△	△	△	△
6-3	なし（ZnPT 0.2重量部 なし）	●	●	●	●	●	●	●
6-4	なし	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6-1	化合物 No.1	○	○	○	○	○	○	○
6-2	化合物 No.2	○	○	○	○	○	○	○
6-3	化合物 No.3	○	○	○	○	○	○	○
6-4	化合物 No.4	○	○	○	○	○	○	○
6-5	化合物 No.5	○	○	○	○	○	○	○
6-6	化合物 No.6	○	○	○	○	○	○	○
6-7	化合物 No.7	○	○	○	○	○	○	○
6-8	化合物 No.8	○	○	○	○	○	○	○

【0086】〔実施例7〕下記配合物から実施例5と同 ※記〔表7〕に示す。
 様にして厚さ1mmの試験片を作成し、この試験片を用 【0087】
 いて実施例1と同様の試験を行った。それらの結果を下※

〔配合〕	重量部
高密度ポリエチレン	100
フェノール系酸化防止剤（アデカスタブAO-60）	0.1
ホスファイト系酸化防止剤（アデカスタブ2112）	0.1
化合物No.1	0.3
酸化亜鉛	0.3
試験化合物（〔表7〕に示す）	

【0088】

★ ★ 〔表7〕

試験化合物	菌1	菌2	菌3	菌4	菌5	菌6	菌7	菌8
比較例 7-1	なし（ZnO、化 合物 No.1なし）	×	×	×	×	×	×	×
7-2	なし（ZnOなし）	△	△	△	△	△	△	△
7-3	なし（化合物 No.1なし）	△	△	△	△	△	△	△
7-4	なし	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7-1	化合物 No.9	○	○	○	○	○	○	○
7-2	化合物 No.10	○	○	○	○	○	○	○
7-3	化合物 No.11	○	○	○	○	○	○	○

【0089】上記の各表に示したように、金属の（水）
 酸化物を単独で配合した場合の抗菌性は不十分であり、
 ピリチオン亜鉛は多量に配合した場合には抗菌性には優
 れるものの臭気が強く、この高分子材料組成物から得ら
 れる製品は実用には耐えない。また、金属の（水）酸化

物を配合せず、本発明に係る上記一般式（I）の環状有
 機リン酸エステル化合物のみを配合しても抗菌性は不十
 分である。これに対し、本発明に係る上記一般式（I）
 の環状有機リン酸エステル化合物、アルカリ土類金属又
 は亜鉛の酸化物もしくは水酸化物及びピリチオン金属塩

を併用して高分子材料に配合した場合には、添加量が少量でも優れた抗菌性を示し、また、その抗菌スペクトルも極めて幅広いことが明らかである（各表中の実施例参照）。

【0090】

*【発明の効果】本発明の抗菌剤組成物は、優れた抗菌性を有し、しかも高い耐熱性、水分あるいは油分に対する安定性、人体に対する安全性等を有する。そして、該抗菌剤組成物を含有してなる抗菌性高分子材料組成物から上記特性を有する種々の抗菌性成形物が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターム (参考)

C 0 8 K 5/378

C 0 8 K 5/378

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 23/00

101/00

101/00

F ターム (参考) 4C058 AA01 AA02 AA06 AA07 BB07

JJ02 JJ03 JJ05

4F071 AA16 AA20 AA22 AA24 AC15

AC19 AE22 AF52 AH03 BA01

BB04 BB05 BC01 BC03

4J002 AC031 AC061 AC071 AC081

AC121 BA011 BB031 BB061

BB121 BB151 BB171 BB241

BC031 BC091 BD041 BD081

BD091 BD101 BD141 BE021

BE061 BF021 BF031 BG001

BG041 BG061 BH021 BK001

CC041 CC181 CD001 CE001

CF061 CF071 CF211 CG001

CH071 CK011 CK021 CL001

CN011 EV007 EV027 EW046

FD186 FD187